粘土鉱物の高機能化

——層空間反応場の形成——

森 聰 明*

1. はじめに

スメクタイトに代表される粘土鉱物は、ケイ酸の四面体シートとアルミナもしくはマグネシアの八面体シートの組み合わせからなっている。ケイ酸四面体は3個の底面酸素を隣接するケイ酸四面体と共有して四面体シートを形成する。このようにしてできた四面体シートの2枚を頂点酸素を向かい合わせてもっとも密になるように重ね、両四面体シートの頂点酸素が作る六角網面の中心に水酸基を配すると、2枚の四面体シートの間に4個の酸素と2個の水酸基で構成される八面体のシートができる(図-1)。このような四面体-八面体-四面体から成る3層単位(シリケート層)が幾層にも積み重なってスメクタイトの結晶が形成される¹⁾。

四面体および八面体の中心金属イオンは、より低原子価の金属イオンで同形置換されているので、シリケート層はマイナス電荷を帯びるが、層間に金属陽イオンが存在して電気的中性を保っている。この陽イオンはシリケート層内に組み込まれていないので、他の陽イオンによって容易に交換される。この意味で、スメクタイトは無機イオン交換体とみなされる。

スメクタイトは、八面体中心の金属種、同形置換の位置(四面体中心かそれとも八面体中心か)、さらに置換する金属種の違いによって、表-1に示した鉱物種に分かれる。シリケート層は層間の陽イオンを介した静電引力で互いに引き合っており、通常層間は閉じているが、水や極性の大きい有機溶媒中では膨潤して層空間が広がる。このようにして広げた層空間に反応活性な有機あるいは無機のイオン種を埋め込めば、オープン空間の反応場とは異なって、シリケート層で囲まれて制約された新

たな反応場が形成される。

本稿では、シリケート層空間に新たな反応場を付与することによってスメクタイト粘土を高機能化した例について概説する。

2. 有機金属イオン導入による反応場の形成

有機金属イオンの $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2^+$ は不飽和炭化水素の

図-1 モンモリロナイトの3層格子
○●は六角網面を構成する四面体頂点酸素。
太線は四面体底面酸素で構成される六角網面。

〔氏名〕 もり としあき
〔現職〕 工業技術院名古屋工業技術試験所セラミックス応用部製造技術課長
〔趣味〕 パソコン将棋, ジョギング
〔経歴〕 昭和44年名古屋大学大学院工学研究科博士課程(合成化学専攻)中退, 同年名古屋工業技術試験所に入所。平成3年より現職。

平成 4.5.27 受理

Highly Functionalized Clay Minerals—Formation of Active Center in the Interlayer Space—
Toshiaki Mori

* 工業技術院名古屋工業技術試験所
名古屋市北区平手町 1-1 (〒462)

表-1 代表的な 2:1 型粘土鉱物とその性質

鉄 物 名	構 造 式	電荷密度 $O_{10}(OH)_2$ 当 たり	カチオン 交換容量 meq/100 g
パイロフィライト	$[Al_2](Si_4)O_{10}(OH)_2$	~0	~0
タルク	$[Mg_3](Si_4)O_{10}(OH)_2$	~0	~0
スメクタイト		0.2~0.4	60~120
モンモリロナイト	$Na_x[Al_{2-x}Mg_x](Si_4)O_{10}(OH)_2 \cdot mH_2O$		
サポナイト	$Ca_{x/2}[Mg_3](Al_xSi_{4-x})O_{10}(OH)_2 \cdot mH_2O$		
バイデライト	$Na_x[Al_2](Al_xSi_{4-x})O_{10}(OH)_2 \cdot mH_2O$		
ヘクトライト	$Na_x[Mg_{3-x}Li_x](Si_4)O_{10}(OH)_2 \cdot mH_2O$		
バーミキュライト	$(Mg, Ca)_{x/2}[Mg_3](Al_xSi_{4-x})O_{10}(OH)_2 \cdot mH_2O$	0.4~0.6	100~150
白雲母	$K[Al_2](AlSi_3)O_{10}(OH)_2$	~1	~250
金雲母	$K[Mg_3](AlSi_3)O_{10}(OH)_2$	~1	~240

[] 内は八面体中心の金属, () 内は四面体中心の金属

表-2 メタノール溶媒中でのロジウム錯体触媒によるアルキンの均一系および不均一系水素化反応

基 質	水素消費速度 (ml/min・mmol-Rh)		
	不均一系 (R_1)	均一系(R_2)	R_1/R_2
1-ヘキシン	2, 100	2, 100	1.0
2-ヘキシン	2, 200	2, 400	0.92
2-デシン	1, 200	2, 500	0.48
3-ヘキシン	360	1, 800	0.20
PhC≡CPh	<1	100	<0.01

水素化反応に活性を示すので、Pinnavaia らは、これをイオン交換により Na-ヘクトライトのシリケート層間に導入して、種々のアルキンに対する液相不均一系水素化反応触媒としての活性を調べ、通常の液相均一系触媒反応の結果と比較検討した²⁾。表-2 は結果の一例である。いずれの系でもアルキンの種類により反応性が異なっており、基質選択性が現れるが、ヘクトライトを用いた不均一系反応の方ではるかに顕著な基質選択性が認められる。また、同じ触媒を用いて液相均一系および不均一系で 2-デシン ($CH_3C\equiv CC_7H_{15}$) の水素化反応を行うと、いずれの場合も極性の小さい溶媒中で反応させるほど 2-デシンの反応性は低下するが、この場合もヘクトライトを用いた不均一系反応の方が低下の仕方が顕著である(表-3)。

表-2 においてメタノールを溶媒とする液相不均一系反応ではジフェニルアセチレンはほとんど反応しないが、ヘクトライトの層間隔 (Δd_{001}) が $7.7 \text{ \AA}$ に広がっているため、層空間の反応中心であるロジウム錯体にジフェニルアセチレンが到達できないとは考え難い。ロジウム錯体の触媒作用でアセチレンが水素化されるには、反

図-2 シリケート層空間の反応場で反応するアルキン (A) と 2-デシン (B) の空間配置

応分子との間で図-2 (A) に示した空間配置を取る必要があるが、ジフェニルアセチレンの場合、三重結合軸方向の分子サイズは $13.8 \text{ \AA}$ であるので、層間隔が $7.7 \text{ \AA}$ の制約された反応場では最適な空間配置を取ることができない。このような空間配置の制約が原因となって、ヘクトライト-ロジウム錯体系でジフェニルアセチレンが反応できなかったものと考えられる。他のアルキンについても、反応分子の空間配置に制約のない液相均一系反応に比べれば、シリケート層空間では、たとえ程度の差はあっても、最適空間配置に制約が加わるので、分子サイズの小さい 1-ヘキシン ($7.0 \text{ \AA}$) 以外は、ヘクトライト-ロジウム錯体系の方が反応が起こり難くなっている(表-2, $R_1/R_2 < 1$)。なお、2-デシンでも三重結合軸方向の分子サイズが大きいくように見えるが、この場合は図-2 (B) に示した空間配置が可能のため、ジフェニルアセ

表-3 種々の溶媒中でのロジウム錯体触媒による2-デシンの均一系および不均一系水素化反応

溶 媒	水素消費速度 (ml/min・mmol-Rh)			
	不均一系 (R_1)	均一系 (R_2)	R_1/R_2	$\Delta d_{001}(\text{\AA})$
CH ₂ Cl ₂	2,800	3,300	0.85	10.0
MeOH	1,200	2,800	0.43	7.7
Et ₂ O/MeOH (3:1 v/v)	660	2,800	0.24	6.7
C ₆ H ₆	20	1,000	0.02	5.7

Δd_{001} : 溶媒で膨潤して広がった層間隔

チレンほどには反応性を失わなかったものと考えられる。

このように、極性溶媒中で膨潤して広がったシリケート層間は、分子変換のための特異な反応場として利用することができる。しかし、非極性溶媒中のようなシリケート層間の広がりがない不十分な環境下、極性溶媒が存在できない高温下では、たとえ反応中心となり得るイオン種が層空間にとどまっても、反応すべき分子がそれに近づくことができず、反応場としての機能は発揮されなくなる。そのため、シリケート層間が広がったままにしておくための何らかの工夫が求められる。

3. 有機イオンの“柱”による相空間の形成と層間反応場

有機アミンはスメクタイトのような膨潤性粘土鉱物の層間に進入することができる。このような現象をインターカレーションという。アミン分子が熱的に安定でなおかつ分子サイズが十分大きければ、そのインターカレーションによってシリケート層間を広げたままにしておくことができる。このような系ではアミン分子がシリケート層間で“柱”の役割を果たすので、スメクタイトにマイクロポーラスな2次元細孔が形成されることになる。マイクロ細孔の大きさはインターカレーションされたアミン分子の大きさで決まるが、いずれにしても分子サイズであることに変わりはないので、マイクロポーラスな多孔体は新たな“分子ふるい”とみなすことができる。

3.1 層空間の形成

Shabtai らは、トリエチルアミンである1,4-ジアザビシクロ [2,2,2] オクタン (DABCO) をモンモリロナイトにインターカレーションして、DABCO-モンモリロナイト複合体を合成した⁹⁾。複合体のX線回折測定から求められる底面間隔(d_{001} ; シリケート層の厚み(9.5 Å) + 層間隔)は 14.8 Å であるので、DABCO-モンモリロ

図-3 DABCO で柱立てされたモンモリロナイト層空間の模式図

a: シリケート層, b: DABCO “柱” 間の距離, c: 層間隔

ナイトの場合シリケート層間が 5.3 Å ほど広がっていることになる。DABCO の分子サイズは 6.05 Å であって、層間隔より幾分大きいので、図-3 に示したように、シリケート層の底面酸素が作る六角網面 (図-1 参照) に N-H 基が入り込んだ形で固定された構造が考えられる。この複合体は、その配向膜を水やアセトニトリル、アルコール、ケトン等の有機溶媒で飽和させても、底面間隔が変わらないので、膨潤性が失われていると判断される。また、DABCO の塩酸塩は沸点が 310 °C であるが、層空間に閉じこめられているためか、DABCO-モンモリロナイトは 345 °C まで熱的に安定であることが熱分析結果により示された。

嵩高いイオン種のインターカレーションで広げられたシリケート層間隔はX線回折測定により決定できるが、イオン種“柱”相互間の隔たりを正確に決定することはそれほど容易ではない。DABCO-モンモリロナイトの例では、DABCO を直径 4 Å の円柱、用いたモンモリロナイトの電荷当たりの面積を 90 Å² と考えて、DABCO “柱” 間の距離 (図-3 の b) が約 6 Å と見積もられている。しかし後述するように、DABCO より分子径の大きい無機多核カチオンで柱立てした多孔体の場合、6 Å よりはるかに大きい分子 (コロネンやある種のポルフィリン) でも吸着できることを考慮すると、上述のシミュレーションには無理があり、より精細な考察が求められる。

なお、粘土-有機複合体の耐熱性に関して、Loeppert らは、スメクタイトやパーミキュライトにビビリジルや1,10-フェナントロリンの Fe(II), Co(II) あるいは Ni(II) 硫酸塩を、粘土のカチオン交換容量より過剰にインターカレーションすると、550 °C に加熱してもスメ

表-4 DABCO-モンモリロナイト触媒上で C_5 -, C_6 -アルコールによる酢酸エステル化の相対反応速度

アルコール	H-モンモリロナイト	DABCO-モンモリロナイト
<i>n</i> -ペンタノール	1.80	1.00
3-メチル ブタノール-1	1.71	0.68
2,2-ジメチル プロパノール-1	1.67	<0.02
<i>n</i> -ヘキサノール	1.72	1.00
2-メチル ペンタノール-1	1.58	0.65
ヘキサノール-2	0.96	0.40
2-メチル ペンタノール-2	0.85	0.08

クタイトの場合 $18\text{\AA}$ 、バーミキュライトの場合 $28\text{\AA}$ の底面間隔が保たれるというように、異常に熱安定性の優れた例を報告している⁴⁾。

3.2 層空間反応場

DABCO-モンモリロナイトの反応特性に関して、酢酸のエステル化反応結果を表-4 に示した³⁾。モンモリロナイトはそれ自身が酸点を持っているので、エステル化のような酸で促進される反応に対して効果的な触媒となる。実際、プロトン型にして酸機能を高めた H-モンモリロナイトは高いエステル化活性を示す。しかし、表-4 でより特徴的なのは、H-モンモリロナイトではそれほど顕著に認められない基質選択性が、DABCO-モンモリロナイトでは明確に認められることである。H-モンモリロナイトは反応条件下で膨潤するので、シリケート層間の反応中心である酸点に反応分子が容易に到達できる。そのため、分子の大きさが異なっても反応性にそれほど顕著な差は現れない。これに対して、DABCO-モンモリロナイトは膨潤性が失われており、層間隔が固定されているので、分子サイズが大きすぎて層間の酸点に到達し難い分子は反応することができない。このように、DABCO-モンモリロナイトは分子の大きさを識別する“分子ふるい”効果を示す。

4. 無機多核陽イオンの“柱”による層空間の形成と反応場

前節で紹介したように、嵩高い有機分子によりかなりの程度層間を広げることができて、層間の反応場が有効に機能し得る条件が実現できた。しかし、その熱安定性に関しては、有機物の通例としての制約を免れ難い。有

機分子の代わりに、嵩高い無機分子を層間にインターカレーションすることができれば、熱安定性の一層の向上が期待できる。

ある種の金属水酸化物は、OH/金属イオンの比が適当な範囲にあると、水溶液中で沈殿することなく、多核水酸化物陽イオンとなって安定に存在することが知られている⁵⁾。スメクタイトをこれらの無機多核陽イオンでイオン交換してシリケート層間を広げてやれば、加熱後も水酸化物は酸化物に変わって層間にそのまま存在するので、熱安定性の優れたマイクロポラスな多孔体となり得る。

4.1 アルミナ柱で形成された層空間の特徴

金属水酸化物陽イオンのインターカレーションに関してはアルミニウムの例が最も多く検討されている⁶⁾。図-4 に、アルミニウム多核水酸化物陽イオンのスメクタイトへのインターカレーション、およびその後の焼成によるマイクロポラス多孔体（アルミナ架橋粘土）合成の流れを模式的に示した。得られた架橋粘土の層間隔はどの報告でも大差なく、約 $8\text{\AA}$ とほぼ一定であるが、表面積の方は $200\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ の間でかなり幅がある。アルミニウム多核陽イオンの分子式は $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ と考えられており、中心のアルミナ四面体を 12 個のアルミナ八面体を取り囲んだ図-5 に示す構造が提案されている⁷⁾。その分子サイズは約 $8\text{\AA}$ であって⁸⁾、アルミナ架橋粘土の層間隔とよく対応している。表面積のばらつきの原因は明確ではないが、インターカレーションの不均一性によるのかも知れない。

筆者らは、ポリビニルアルコール (PVA) 水溶液中でアルミニウム多核陽イオンによりスメクタイトを層間架橋すると、従来の層間隔よりはるかに大きい（最大～ $30\text{\AA}$ ）架橋粘土を合成することができ⁹⁾、しかも、図-6 に示したように、多核陽イオンの濃度を変えることによって、層間隔が系統的に制御できることを見いだした¹⁰⁾。PVA 共存下での架橋粘土合成の詳細なメカニズムはまだ明らかではないが、以下のように説明できるかも知れない。アルミニウムイオンは凝集剤として働くので、柱を導入する目的で膨潤相にアルミニウムの多核陽イオンを加えてイオン交換すると粘土は速やかに凝集・沈降する。このためシリケート層空間はアルミニウム多核陽イオンの分子サイズ相当分だけ広がって固定される。一方、PVA は層間にインターカレーションするので⁹⁾、アルミニウムの多核陽イオンを加えても、層間は PVA でかなりの程度広げられている。イオン交換で導入された多核陽イオンは広がった層空間で加水分解されて、より大きな柱に成長できるので、広い層間隔の固定

図-4 アルミナ架橋粘土合成の流れ

・交換性陽イオン

(7+) アルミニウム多核水酸化物陽イオン

図-5 アルミニウム多核水酸化物陽イオン
([Al₁₃O₄(OH)₂₄]⁷⁺) の構造中心にアルミナ四面体があり、その
周りを12個のアルミナ八面体を取り囲
んでいる。

が可能になったものと考えられる。

シリケート層間の2次元細孔に関して、アルミナ柱間の隔たりを決定する試みが、嵩高い分子の吸着により検討されている。Shabtaiらは、Na/Ca-, Li-, Ce-, La-モンモリロナイトを用いて、アルミナ柱の量を変えた架橋粘土を合成し、コロネン、オクタエチルポルフィリンあるいはテトラフェニルポルフィリン（それぞれの分子サイズ、11.1, 15.3, 19 Å）のような扁平で大きい分子に対する吸着特性を調べた¹¹⁾。細孔入口径の小さい(~8 Å)

図-6 PVA 共存下 (○) と不在下 (●) で層
間架橋したアルミナ架橋ヘクトライトの層
間隔

CeY-ゼオライトの場合、コロネンは外表面にわずかに吸着するのみであるのに対して、架橋粘土の場合は10~100倍多量に吸着した。このことは、アルミナ柱の間隔が少なくとも11 Å以上隔たっていることを示唆するものである。この間隔も柱立てするアルミナの量を加減することによって変えることが可能で、柱の数が少ないとまばらになるため、柱間距離が大きくなる。図-7は、種々の架橋モンモリロナイトへのポルフィリンの吸着量をコロネン吸着量に対する比で表したものである。テトラフェニルポルフィリンを吸着できなかった架橋モンモリロナイトでも、アルミナ柱の量を減らして柱の間隔を大きくすると、Na/Ca-Al-CLM (1.25) や Ce-Al-CLM (1.25) の例にみられるように、その吸着が可能となる。したがって、これらの架橋モンモリロナイトは柱間距離が19 Å以上に広がっているものと判断される。

筆者らも、似たような考えに立って、柱間距離が系統的に変わった架橋粘土を合成した¹²⁾。種々の陽イオン組成のNa/Ni-モンモリロナイトを加熱すると、Niの大部分(400 °Cで75%)がイオン交換されなくなり、結果的に陽イオン交換容量(CEC)の異なったモンモリロナイトを調製することができる。これを用いてアルミニウム多核陽イオンでイオン交換すると、CECの大きい粘土には多量の柱が導入されるので、柱の間隔が狭くなり、逆に、CECの小さい粘土では柱間距離が大きくなると考えられる。後述するアルキルベンゼンの反応を通して

図-7 層間隔の異なるアルミナ架橋モンモリロナイトへのポリピロリンの吸着

■: オクタエチルポリピロリン
□: テトラフェニルポリピロリン

吸着量はコロネンに対する相対値で表示されている。

Al-CLMの括弧内の数値はモンモリロナイト単位重量当たりのアルミナ柱を意味し、値が大きいほど柱間距離が小さくなる。

細孔構造を検討した結果は、上に述べた仮説と何ら矛盾するものではなかった。

架橋粘土のマイクロ細孔の大きさはゼオライトと同じように分子サイズであるが、上述したように、比較的容易に変えることができる。ゼオライトの場合は細孔径が結晶構造で決まるので、任意に制御することは極めて困難である。架橋粘土の細孔径を任意に変え得ることは、ゼオライトには見られない特長である。

4.2 アルミナ架橋粘土の層空間反応場の特徴

金属酸化物で固定されたシリケート層空間は、架橋粘土のマイクロ細孔に特徴づけられた興味深い反応場となる。Shabtai ら¹¹⁾によれば、分子サイズが9 Å以下のアルキルベンゼンであれば、彼らが調製したCe³⁺あるいはLa³⁺を含む架橋モンモリロナイトは、CeY-ゼオライトと同程度のクラッキング活性を示すが、それ以上のサイズの分子（トリセブチルベンゼン、9.4 Å）に対しては、架橋モンモリロナイトは一桁高活性であった。このような活性の相違は架橋粘土とゼオライトの細孔径の差によるものであり、ゼオライトとは異なった“分子ふるい”作用が架橋粘土に認められる。

筆者らは柱の間隔が系統的に変化した架橋粘土を用いて、アルキルベンゼンの反応に対する反応場の影響を調べた¹²⁾。図-8は、トルエンのメタノールによるアルキル

図-8 アルミナ架橋モンモリロナイトによるトルエンのアルキル化反応の活性劣化への柱間距離の影響

縦軸は5時間後と30分後の反応率の比で、値が大きいほど活性が劣化しないことを意味する。また、横軸はアルミナ柱の量で、値が大きいほど、柱間距離が小さくなる。

化反応の初期活性に対する5時間後の活性の比を、アルミナ柱の量に対してプロットしたものである。この比はカーボン析出による活性劣化を表す指標であり、値が大きいほど劣化し難いことを意味する。4.1で述べたように、柱の量が多い架橋粘土ほど柱間距離が小さくなっているため、アルミナ架橋粘土の場合、柱間距離が小さくなると、活性劣化が起こり難いと理解される。析出カーボンはいくつかのベンゼン環が縮合してできた嵩高い分子であるので、その形成には広い空間を必要とする。柱

図-9 アルミナ架橋モンモリロナイト上でのm-キシレンの異性化(□)と不均化(■)に対する柱間距離の影響

[I]

[II]

m-キシレンの不均化 [I] と
異性化 [II] の反応中間体

図-10 アルミナ架橋モンモリロナイトの相空間で縮合ベンゼン環および *m*-キシレンの不均化反応中間体が形成される際のアルミナ柱による妨害の模式図

の間隔が狭くなると縮合反応が抑制され、そのために活性劣化が起こらなくなったものと考えられる。

図-9 は *m*-キシレンの異性化と不均化の結果を示したものである。柱間距離が小さくなると、いずれも活性は向上するが、不均化の活性増加は異性化に比べるとそれほど顕著ではない。不均化反応の中間体として2分子の *m*-キシレンからなる嵩高い化学種 [I] が考えられており、柱間の距離が小さくなると中間体の形成が抑制される。一方、異性化反応は相対的に小さい中間体 [II] の形成を経て起こるので、その形成が柱の間隔によって抑制されることはない。このような両反応の中間体の大きさの相違が原因となって、柱間距離の影響が異なって現れたものと考えられる。シリケート層空間で縮合ベンゼン環と中間体 [I] が形成される模様を図-10 に示した。広い空間では両化学種が何の制約も受けることなく形成されるが、柱間距離が小さくなると形成が制約される様子が理解されよう。

4-3 アルミナ架橋粘土の熱安定性

無機多核陽イオンでシリケート層空間を広げるのは、マイクロポラスな多孔体の熱安定性を向上させるため

図-11 アルミナ架橋モンモリロナイトのX線回折図
a : 未焼成, b : 500°C, c : 700°C, d : 800°C
数字はそれぞれの処理後の表面積

図-12 アルミナ架橋モンモリロナイトのミクロ(▲)およびメゾ細孔(△), 粒子間隙(◆)に基づく表面積の加熱による変化

あったが、実際にどの程度の耐熱性が期待されるのだろうか。

Tichit らはアルミナ架橋モンモリロナイトの熱安定性を詳細に調べた¹⁸⁾。図-11 はその一例で、500~800°Cで5時間加熱した試料のX線回折図と表面積を示したものである。回折角 3° のピークは $d_{001}=17.6 \text{ \AA}$ に相当するので、層間隔は $8.1 \text{ \AA}$ と計算される。500°C 加熱では 001 回折強度、表面積とも未加熱の場合とほとんど変わ

らないことから、アルミナ架橋モンモリロナイトはこの程度の加熱温度には十分耐えることがわかる。しかし、さらに加熱温度が高くなると、いずれも減少した。細孔径分布の測定を基にして、細孔をマイクロ細孔、メゾ細孔、粒子間隙に分け、全表面積をそれらの寄与率に割り振って算出した表面積を図-12 に示した。メゾ細孔と粒子間隙に基づく表面積は加熱温度が変わってもほとんど変化しないが、シリケート層で挟まれたマイクロ細孔に基づく表面積のみの減少が明瞭に認められる。500°C を越える加熱温度では、架橋粘土のシリケート層空間が次第に閉塞していくものと理解される。

なお、架橋粘土の耐熱性は母材粘土を選ぶことによってさらに高めることができる。Guan ら¹⁴⁾によれば、レクトライトをアルミナで層間架橋した多孔体は 800°C の水熱条件にも耐え、代表的クラッキング触媒である REY-ゼオライトより活性、熱安定性に優るといわれる。

5. む す び

本稿は粘土層空間での特異な反応場の形成に関するものであるが、その引用例は極めて限られている。例えば、無機多核陽イオンによる層空間あるいは反応場の形成に限っても、アルミニウム以外に、様々の金属イオンをインターカレーションした例が報告されている¹⁵⁾。しかし、多くの粘土-有機あるいは無機複合体の合成例に比べると、それらの構造の特徴を巧みに利用した応用例は非常に限られている。この面の研究の一層の発展が望まれる。

参 考 文 献

- 1) 須藤俊男: “粘土鉱物学”, 岩波書店 (1974)
- 2) T. J. Pinnavaia, R. Raythatha, J. G. -S. Lee, L. J. Halloran, and J. F. Hoffman: *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6891 (1979)
- 3) J. Shabtai, N. Frydman, and R. Lazar: in “*Proc. 6th Int. Congr. Catal., London, 1976*”, (G. C. Bond, P. B. Wells, and F. C. Tompkins, Eds.), p. 660, The Chemical Society, London, (1977)
- 4) R. H. Loeppert, Jr., M. M. Mortland, and T. J. Pinnavaia: *Clays & Clay Miner.*, **27**, 201 (1979)
- 5) S. L. Jones: *Catalysis Today*, **2**, 209 (1988) and references therein
- 6) G. Poncelet and A. Schütz: in “*Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems*”, (R. Setton, Ed.), p. 165. Reidel, Dordrecht (1986) and references therein
- 7) G. Johansson: *Acta Chem. Scand.*, **14**, 403 (1960)
- 8) W. V. Rausch and H. D. Bale: *J. Chem. Phys.*, **40**, 3391 (1964)
- 9) K. Suzuki, Y. Mori, H. Sakami, K. Kawase, and S. Iida: *Clays & Clay Miner.*, **36**, 147 (1988)
- 10) K. Suzuki, M. Horio, H. Masuda, and T. Mori: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 873 (1991)
- 11) J. Shabtai, F. E. Massoth, M. tokarz, G. M. Tsai, and J. McCauley: in “*Proc. 8th Int. Catal. Congr., Berlin, 1984*”, Vol. IV, P. 735. Verlag Chemie, Weinheim (1984)
- 12) 堀尾正和, 鈴木憲司, 増田浩之, 森 聡明: 日化, 1050 (1991)
- 13) D. Tichit, F. Fajula, F. Figueras, B. Ducourant, G. Mascherpa, C. Gueguen, and J. Bousquet: *Clays & Clay Miner.*, **36**, 369 (1988)
- 14) J. Guan, E. Min, Z. Yu: in “*Proc. 9th Int. Congr. Catal., Calgary, 1988*”, (M. J. Phillips and M. Ternan, Eds.), Vol. 1, p. 104. Chem. Inst. Canada (1988)
- 15) 山中昭司, 服部 信: 表面, **27**, 290 (1989) および引用文献